

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-152493

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 11 D 1/75  
B 01 F 17/16  
C 11 D 3/36

識別記号

F I

C 11 D 1/75  
B 01 F 17/16  
C 11 D 3/36

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-255372

(22)出願日

平成10年(1998)9月9日

(31)優先権主張番号 特願平9-255192

(32)優先日 平9(1997)9月19日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 390003001

川研ファインケミカル株式会社

東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3号

(72)発明者 森田 英夫

埼玉県川越市今福2835 川研ファインケミカル株式会社内

(72)発明者 千葉 陽子

埼玉県川越市今福2835 川研ファインケミカル株式会社内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(54)【発明の名称】 色相及び香りの安定性に優れたアミドアミンオキシド化合物含有組成物

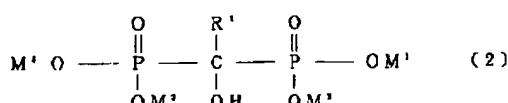
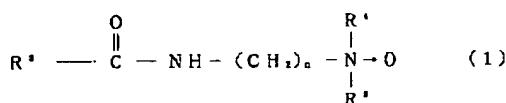
(57)【要約】

【課題】 色・香りの経時変化のないアミドアミンオキシド含有組成物。

【解決手段】 下記式(1)のアミドアミンオキシド化合物0.1~35重量部と、下記式(2)のホスホン酸

化合物0.1~5.0重量部と、さらに上記化合物とは異なるアニオン、非イオン又は両性界面活性剤0.1~5.0重量部とを含む組成物、特に洗浄剤組成物。

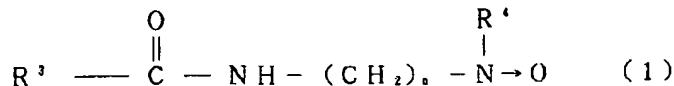
【化1】



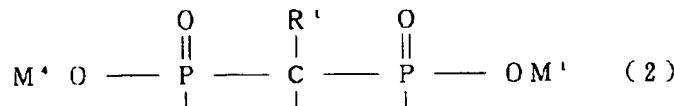
$(R' = H, C_1 \sim C_4 \text{アルキル}, M' \sim M^4 = H, \text{アルカリ金属},$   
 $R' = \text{ヒドロキシル基置換又は未置換の} C_1 \sim C_4 \text{アルキル, アルケニル, } R^1, R^2 = \text{ヒドロキシル基置換又は未置換の} C_1 \sim C_4 \text{アルキル, アルケニル, } n = 1 \sim 5)$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0. 1~35重量部の、下記一般式



〔但し、 $R^3$  は、炭素原子数が7~21の、ヒドロキシル基置換又は未置換のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $R^4$  及び $R^5$  は、それぞれ互に独立に、炭素原子数が1~5の、ヒドロキシル基置換又は未置換のアルキル



〔但し、式(1)中、 $R^1$  は水素原子又は炭素原子数が1~3の低級アルキル基を表し、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $M^3$  及び $M^4$  は、それぞれ互に独立に、水素原子又はアルカリ金属原子を表す。〕により表される有機ホスホン酸又はその塩と、

さらに、0.1~50重量部の、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれた1種以上を含む、ことを特徴とする色相及び香りの安定性に優れたアミドアミンオキシド化合物含有組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色相及び香りの経時安定性に優れたアミドアミンオキシド化合物含有組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アミドアミンオキシド化合物は、類似物質であるアミンオキシド類と同様に、皮膚に対する刺激が少ない界面活性剤として有用なものであり、アミンオキシド化合物に比較して、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩等のようなサルフェート系活性剤との相溶性に優れ、台所用洗剤やシャンプー等の洗浄剤、香粧品、化粧品等に幅広く利用できる有用な物質である。アミドアミンオキシド化合物の製造方法として、アミンオキシド類を得る製造方法と同様に、アミドアミン化合物に対し過酸化水素を反応させる方法が広く行われている。しかしながら、この方法で得られたアミドアミンオキシド化合物の水溶液中には、未反応アミドアミン化合物が多量に含まれている為、これがアミドアミンオキシド化合物の色調、香り、洗浄力、及び皮膚刺激性等に悪い影響を与える、そのため、実際にはアミドアミンオキシド化合物を有效地に利用した洗浄剤組成物は未だ開発されていない。

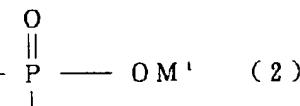
【0003】一方、類似物質であるアミンオキシド化合物の場合は、前記と同様の未反応アミンの問題を、例えば特公昭60-55060号に記載の方法、すなわち、

【化1】

【化2】

基又はアルケニル基を表し、nは1~5の整数を表す。〕により表されるアミドアミンオキシド化合物と、0.1~5.0重量部の、下記一般式(2)：

【化2】



アミドオキシド化合物の合成の際に、クエン酸などのヒドロキシル基含有多塩基性カルボン酸を添加する事により解決している。この公報の方法に従って、アミドアミンオキシド化合物の合成時に、その反応系中にクエン酸を添加した場合、クエン酸を加えない場合に比較し、アミドアミン化合物のオキシド転化率に上昇が見られたが、生成されたアミドアミンオキシド化合物に、虐待試験を施したところ、着色と香りの変化が同時に発生することが認められており、このため、着色・香りに対して安定性に優れたアミドアミンオキシド化合物含有組成物、及び着色・香りの安定性に優れたアミドアミンオキシド水溶液も未だ得られていない。このためアミドアミンオキシド化合物は、産業上使用の困難な物質とされていた。

【0004】

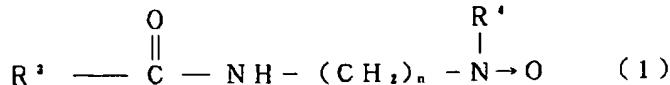
【発明が解決しようとする課題】本発明は、色調及び香りの経時安定性に優れたアミドアミンオキシド化合物含有組成物を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、色調及び香りの良好なアミドアミンオキシド化合物含有組成物を得ることを目的にして、鋭意検討の結果、特公昭60-55060号に記載されているクエン酸添加法により得られた高オキシド転化率アミドアミンオキシドに、一般式(2)で示される特定有機ホスホン酸又はその塩を配合する事により、良好な色相安定性を有し、かつ香りの変化が無いアミドアミンオキシド水溶液が得られる事を見いだした。さらに本発明者らはこのアミドアミンオキシド化合物含有水溶液を他の活性剤等と組み合わせても経時安定性が損なわれる事がない事を確認して本発明の組成物を完成了。

【0006】本発明の色相及び香りの安定性に優れたアミドアミンオキシド化合物含有組成物は、0.1~35重量部の、下記一般式(1)：

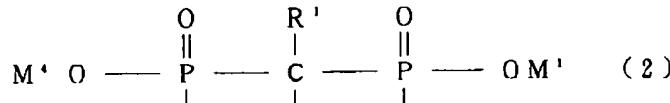
【化3】



〔但し、 $R^3$  は、炭素原子数が 7~21 の、ヒドロキル基置換又は未置換のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $R^4$  及び $R^5$  は、それぞれ互に独立に、炭素原子数が 1~5 の、ヒドロキシル基置換又は未置換のアルキル

基又はアルケニル基を表し、 $n$  は 1~5 の整数を表す。〕により表されるアミドアミンオキシド化合物と、0.1~5.0 重量部の、下記一般式 (2) :

【化4】



〔但し、式 (1) 中、 $R^1$  は水素原子又は炭素原子数が 1~3 の低級アルキル基を表し、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $M^3$  及び $M^4$  は、それぞれ互に独立に、水素原子又はアルカリ金属原子を表す。〕により表される有機ホスホン酸又はその塩と、さらに、0.1~5.0 重量部の、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれた 1 種以上を含む、ことを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の色相及び香りの安定性に優れたアミドアミンオキシド化合物含有組成物は、0.1~5.0 重量% の界面活性剤に、0.1~3.5 重量% の式 (1) のアミドアミンオキシド化合物と、0.1~5 重量% の式 (2) のホスホン酸化合物とを配合したものであって、色相及び香りの経時安定性に優れた台所用洗剤、及びシャンプーなどの液体洗浄剤などに有用な組成物である。また、本発明の組成物に用いられる界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤（勿論式 (1) のアミドアミンオキシド化合物を除く。）から適宜に選択することができる。さらに、本発明の組成物には、香料、着色料、高分子増粘剤、コンディショニング剤、防腐剤、ハイドロトローピング剤、紫外線吸収剤などの 1 種以上の添加剤を配合してもよい。

【0008】本発明の組成物において、式 (1) のアミドアミンオキシド化合物の含有量が 0.1% 未満であると、得られる組成物の洗浄力及び起泡力に対するアミドアミンオキシド化合物添加の効果が十分に発現せず、またそれが 3.5% を越えると組成物の粘度が過大になり、得られる洗浄剤が液状の状態をとりにくくなる。本発明の組成物に含まれる式 (2) のホスホン酸化合物の配合量は 0.1~5.0 重量% であり、0.2%~5% であることが好ましい。式 (1) のホスホン酸化合物の含有量が 0.1% 未満では得られる組成物の色相の改善は認められるが、香りの経時変化防止性の改善が不十分になる。またそれが 5% を越えると、得られる組成物に対する色相・香りの安定性向上効果は認められるが、コストが高くなり、経済上不利になる。

【0009】本発明の組成物に用いられる式 (1) のアミドアミンオキシド化合物は通常、脂肪酸、脂肪酸とグリセリンの縮合物である天然油脂、脂肪酸低級アルコールエステル等や更に分子蒸留や再結晶等の精製工程を経た精製脂肪酸、精製天然油脂、精製脂肪酸低級アルコールエステル等に、例えば N, N-ジメチルアミノプロピルアミンのようなジアミン化合物を反応させる旧知の方法によってアミドアミンを製造し、このアミドアミンに、過酸化水素を反応させることにより容易に製造することができる。高転化率を実現させるためには特公昭 60-55060 号に記載されているようにクエン酸を合成時に添加する方法を利用することが簡便で好ましい。

【0010】式 (1) のアミドアミンオキシド化合物を具体的に例示すると N, N-ジメチルアミノプロピルオクチルアミドアミンオキシド、N, N-ジメチルアミノプロピルデシルアミドアミンオキシド、N, N-ジメチルアミノプロピルテトラデシルアミドアミンオキシド、N, N-ジメチルアミノプロピルヘキサデシルアミドアミンオキシド、N, N-ジメチルアミノプロピルオクタデシルアミドアミンオキシド、N, N-ジメチルアミノプロピルやし油アルキルアミドアミンオキシド、N, N-ジメチルアミノプロピル硬化牛脂アルキルアミドアミンオキシド、N, N-ジエチルアミノエチルデシルアミドアミンオキシド、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) プロピルデシルアミドアミンオキシドなどがあげられる。

【0011】上記のようなアミンオキシド化合物の水溶液の粘度等を調節するためには、メタノール、エタノール、2-ブロボノール、グリセリン、プロピレングリコール等の親水性溶媒を併用することができる。

【0012】本発明の組成物に用いられる式 (2) のホスホン酸又はその塩の具体例を示すと、ヒドロキシエタジホスホン酸、ヒドロキシプロパンジホスホン酸、1-ヒドロキシブタン-1, 1-ジホスホン、及びこれらの塩などがある。

【0013】式 (2) のホスホン酸化合物は、本発明の組成物の調製の際と式 (1) のアミドアミンオキシド化合物及び界面活性剤と混合されてもよいし、或は、式

(1) のアミドアミノキシド化合物を、それに対応するアミドアミン化合物を酸化して製造する工程において添加されていてもよい。

【0014】本発明の組成物に配合できる前記アミノ性界面活性剤としては、アルキル(直鎖または分枝鎖)ベンゼンスルホネート、アルキル(天然または合成、直鎖または分枝鎖)エーテルサルフェート、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルフェノールエーテルサルフェート、アルキルアミドエーテルサルフェート、脂肪酸石けん、エーテルカルボン酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩、ポリオキシエチレン高級アルコールリン酸エステル塩、ポリオキシエチレン高級脂肪酸リン酸エステル塩、スルホン化高級脂肪酸塩、スルホン化高級脂肪酸高級アルコールエステル塩、高級アルコールスルホカク酸エステル塩、アシルメチルタウリン、N-長鎖アシルグルタミン酸塩等のN-アシルアミノ酸塩、アシルイセチオン酸塩、等が挙げられる。

【0015】また、ノニオン界面活性剤としては、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン脂肪酸モノエタノールアミドなどが挙げられる。さらに、両性界面活性剤とし

てはアルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アルキルイミダゾリニウムベタインなどが挙げられる。

【0016】次に製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### 製造例1

合成されるアミドアミノキシド水溶液の有効成分が30重量%になるように、N,N-ジメチルプロピルヤシ脂肪酸アミド(アミン価から計算される平均式量: 322.5) 600gに、精製水 1275gを加え攪拌して懸濁液を作成し、この懸濁液にクエン酸 0.67g(対アミドアミン量: 0.6モル%)を加え、さらに30%過酸化水素水溶液 221.5g(対アミドアミン量: 1.05モル%)を液温40℃~70℃において約一時間かけて徐々に添加し、この反応液を90℃まで加熱し、3時間熟成後、冷却して30%濃度のヤシ脂肪酸アミドアミノキシドを得た。

#### 【0017】実施例1~3及び比較例1~5

製造例1で得られたアミドアミノキシド化合物に対して、表1に示されているように、ヒドロキシエタンジホスホン酸を添加したときの効果を検討した。表1の数値は添加剤の配合重量%を示す。その結果を表1に示す。

#### 【0018】

#### 【表1】

配合品目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例1	実施例2	実施例3
製造例1の高転化率								
アミドアミノキシド(%)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
EDTA(%)		5.00						
リン酸ナトリウム(%)			5.00					
クエン酸(%)				5.00				
HEDP(*1)(%)					0.05	5.00	1.00	0.10
精製水(*2)(%)								
初期色相	△	×	◎	○	◎○	◎	◎○	◎
初期香り	△	×	△	○	◎△	○	◎	◎
50度3ヶ月後の色相	×	xx	△	△	△	◎	○	◎
50度3ヶ月後の香り	xx	xx	△	△	△	○	△◎	◎

#### 【0019】表1の註

\*1: HEDP…ヒドロキシエタンジホスホン酸

\*2: 水の添加量…全量を100重量%にする量

色相評価: ◎無色、○淡黄色、△淡黄色~黄色、×橙色、××褐色

香りの評価: アミンその他の刺激臭等の不快臭が、××→×→△→○→◎の順に弱くなる。

【0020】表1の結果より、ヒドロキシエタンジホスホン酸が0.1%以上配合されるとアミドアミノキシ

ド化合物の色相・香りの経時変化を防止できることが確認された。

#### 【0021】実施例4~6及び比較例6~10

表2に示す組成の洗浄剤組成物について、初期色相及び香り(匂い)と、40℃の恒温機において3ヶ月保存した後の色相及び香りとを測定した。その結果を表2に示す。

#### 【0022】

#### 【表2】

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 4	実施例 5	実施例 6
製造例1のアミドアミノオキシド 30%水溶液 (%)	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
EDTA (%)		5.00		5.00				
リン酸ナトリウム (%)			5.00					
クエン酸 (%)				5.00				
HEDP (*1) (%)					0.05	5.00	1.00	0.10
SLES 70%水溶液 (%)	21.40	21.40	21.40	21.40	21.40	21.40	21.40	21.40
Cocamide DEA (%)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
エタノール (%)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
DPG (%)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
精製水 (*2) (%)								
初期色相	×	×	○	○	○	◎	◎	◎
初期香り	×	×	△	○	○	◎	◎	◎
40℃ 3ヶ月後の色相	×	××	△	△	△	◎	◎	◎
40℃ 3ヶ月後の香り	××	××	△	△	△	◎	◎	◎

#### 【0023】表2の註

\*1 HEDP…ヒドロキシエタンジホスホン酸

\*2 水の添加量…全量を100重量%にする量

SLES…ラウリルエーテルサルフェート 70%品

AAO…製造例1で調製したヤシ脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノオキサイド

DPG…ジプロピレングリコール

色相評価：◎無色、○淡黄色、△淡黄色～黄色、×橙色、××褐色

香りの評価：アミンその他の刺激臭等の不快臭が、××→×→△→○→◎の順に弱くなる。

【0024】実施例4～6及び比較例6～10においてアミドアミノオキシド化合物と界面活性剤との混合物中

ココイルイミダゾリウムベタイン液 (30%水溶液*3)	3 3. 3 3 %
ラウリルエーテル硫酸Na (25%水溶液)	1 0. 0 0 %
アミドアミノオキサイド	4 1. 6 7 %
ヒドロキシエタンジホスホン酸 (60%水溶液)	5. 0 0 %
濃グリセリン	3. 0 0 %
カチオン化セルロース	0. 1 0 %
サクシニルカルボキシメチルキトサン液 (2%水溶液*4)	0. 5 0 %
メチルパラベン	0. 2 0 %
pH調整剤	pH=7とする量
精製水	残量

#### [註]

\*3 : 川研ファインケミカル社製 ソフトゾリン CL

\*4 : 川研ファインケミカル社製 キトアクリ

#### 【0026】実施例8

製造例1で製造したアミドアミノオキサイド化合物を用い、下記の処方によりパール光沢シャンプーを調製し

ラウリルエーテル硫酸Na (25%水溶液)	1 0. 0 0 %
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	3. 0 0 %

た。これを40℃の恒温機に保存し、3ヶ月後に評価したが、香り及び真珠光沢に変化は認められなかった。

ラウリン酸アミドプロピルベタイン液 (30%水溶液*5)	20.00%
アミドアミンオキサイド (30%水溶液)	20.00%
ヒドロキシエタンジホスホン酸 (60%水溶液)	1.00%
サクシニルカルボキシメチルキトサン液 (2%水溶液)	1.50%
エチレングリコールジステアレート	2.70%
エチレングリコールモノステアレート	0.30%
pH調整剤	pH=6.5とする量
精製水	残量

[註]

\*5 : 川研ファインケミカル社製 ソフトゾリンL P B

**【0027】実施例9**

製造例1で製造したアミドアミンオキサイド化合物を使  
用して、下記組成の濃縮型台所洗剤を調製した。これを

直鎖ラウリルベンゼンスルホン酸Na (50%水溶液)	30.0%
アミドアミンオキサイド (30%水溶液)	50.0%
ヒドロキシエタンジホスホン酸 (60%水溶液)	2.0%
ジプロピレングリコール	8.0%
メチルパラベン	0.2%
エタノール	5.0%
アテロコラーゲン (1%水溶液)	1.0%
pH調整剤	pH=7.5とする量
精製水	残量

**【0028】実施例10**

製造例1で試作したアミドアミンオキシド液を使用して  
下記組成の台所洗剤を調製した。これを40℃の恒温機

ミリスチルアミドプロピルベタイン液 (30%水溶液*6)	16.6%
ラウリルアミドプロピルスルホベタイン液 (30%水溶液*7)	20.0%
ラウリルエーテル硫酸Na (25%水溶液)	32.0%
アミドアミンオキシド (30%水溶液)	16.6%
ココイルモノエタノールアミド	2.5%
ヒドロキシエタンジホスホン酸	0.5%
d-リモネン	1.0%
pH調整剤	pH=7とする量
精製水	残量

[註]

\*6 : 川研ファインケミカル社製 ソフトゾリンM P B

\*7 : 川研ファインケミカル社製 ソフトゾリンL S B

**【0029】**

【発明の効果】本発明によれば、色相及び香りの経時安

40℃の恒温機中に保存し3ヵ月後に評価したが、香り

及び色相の変化は認められなかった。

中に保存し3ヵ月後に評価したが、香り及び色相の変化

は認められなかった。

定性に優れた、アミドアミンオキシド化合物含有組成

物、特に液体洗浄剤組成物を得ることができる。